



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2002-0073051
Application Number

출원년월일 : 2002년 11월 22일
Date of Application NOV 22, 2002

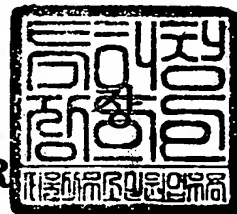
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 07 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER





1020020073051

출력 일자: 2003/7/10

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0023
【제출일자】	2002.11.22
【국제특허분류】	C08F
【발명의 명칭】	불소 함유 감광성 폴리머, 이를 포함하는 레지스트 조성물 및 레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 방법
【발명의 영문명칭】	Photosensitive polymer including fluorine, resist composition containing the same and pattern formation method using the resist composition
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	정상빈
【대리인코드】	9-1998-000541-1
【포괄위임등록번호】	1999-009617-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤광섭
【성명의 영문표기】	Y00N,Kwang Sub
【주민등록번호】	680403-1005218
【우편번호】	100-282
【주소】	서울특별시 중구 인현동2가 124-1
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송기용
【성명의 영문표기】	SONG,Ki Yong
【주민등록번호】	640128-1482413



1020020073051

출력 일자: 2003/7/10

【우편번호】	138-050
【주소】	서울특별시 송파구 방이동 89 올림픽선수촌아파트 117-1004
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 정상빈 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	5 면 5,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	6 항 301,000 원
【합계】	335,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

불소를 포함하는 감광성 폴리머, 이를 포함하는 레지스트 조성물 및 레지스트 조성물을 사용한 집적회로소자 제조를 위한 패턴 형성 방법에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 불소원자들이 치환 또는 비치환된 알킬에스테르, 테트라히드로피라닐에스테르, 테트라히드로푸라닐에스테르, 니트릴, 아미드, 카르보닐기 및 친수성기를 가지는 헥사플루오르알킬기로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 및 불소원자들이 치환 또는 비치환된 C_1-C_5 의 알킬기가 치환된 트리플루오르 비닐 유도체 모노머를 반복 단위로 포함하는 중량 평균 분자량이 3,000 ~ 100,000인 감광성 폴리머이다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 $F_2(157nm)$ 엑시머 레이저 파장에서 높은 투과율을 나타내고, 극미세화된 패턴 사이즈를 실현하기에 적합한 특성들을 지닌다.

【색인어】

F2 엑시머 레이저, 불소, 트리플루오르 비닐, 투과율, 건식 식각 내성

【명세서】**【발명의 명칭】**

불소 함유 감광성 폴리머, 이를 포함하는 레지스트 조성물 및 레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 방법{Photosensitive polymer including fluorine, resist composition containing the same and pattern formation method using the resist composition}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 불소를 함유하는 감광성 폴리머, 이를 포함하는 레지스트 조성물 및 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.
- <2> 반도체 제조 공정이 복잡해지고 반도체 소자의 집적도가 증가함에 따라 미세한 패턴 형성이 요구되고 있다. 더욱이 반도체 소자의 용량이 1기가(Giga) 비트급 이상인 소자에서는 디자인 룰이 $0.1\mu\text{m}$ 이하인 패턴 사이즈가 요구되고, 그에 따라 기존의 KrF(248nm) 엑시머 레이저를 이용한 레지스트 재료를 사용하는 데 한계가 있었으며, 새로운 에너지 노광원인 ArF(193nm) 엑시머 레이저를 이용한 포토리소그래피 기술이 등장하였다. 193nm 포토리소그래피 기술은 $0.1\mu\text{m}$ 기술단위의 산업화에 적용가능하지만 더욱 작은 크기에 대한 수요는 새로운 포토리소그래피 기술의 도입을 요구하고 있다.
- <3> 따라서, 1990년대 말에 들어서면서 70nm 기술단위가 가능한 F₂(157nm) 엑시머 레이저 포토리소그래피에 관한 관심이 크게 증가되었으며, 새로운 F₂ 엑시머 레이저를 이용하기 위한 레지스트 물질에 대한 연구가 최근에 많이 진행되어 오고 있다. F₂ 엑시머 레

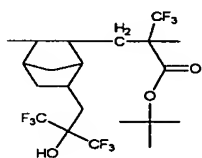


이저용 레지스트로 사용되기 위해서는 157nm 이하의 단파장에서 높은 투과도를 나타내면서도, 강한 건식 식각 내성을 지니고, 기질막과의 접착력이 우수하고, 콘트라스트 특성이 우수하며, 기존의 수용성 현상액을 그대로 적용할 수 있고, 베이킹 공정시 어닐링 효과를 얻을 수 있는 특성 등과 같은 미세화된 패턴 사이즈를 실현하는데 요구되는 특성들을 갖추어야 한다.

<4> 현재 157nm용 레지스트에 사용하기 위하여 개발되어지고 있는 폴리머 구조는 아래 화학식 1 내지 4와 같은 예가 있다.

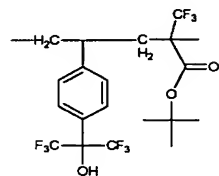
<5> [화학식 1]

<6>



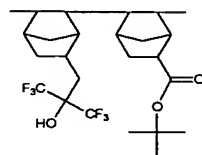
<7> [화학식 2]

<8>



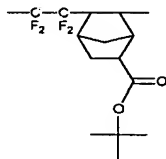
<9> [화학식 3]

<10>



<11> [화학식 4]

<12>



<13>

이중, 테트라플루오르에틸렌(CF_2CF_2) 모노머를 이용한 화학식 4의 폴리머의 경우 157nm의 파장에 대하여 매우 낮은 흡광도를 나타내어 157nm 리소그래피에 가장 알맞는 레지스트 재료로 활발한 연구가 진행되고 있다(Journal of photopolymer science and technology, Vol. 14, No. 4, pp 583-593, 2001 및 Journal of photopolymer science and technology, Vol. 14, No. 4, pp 669-674, 2001).

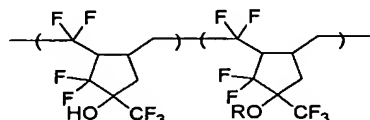
<14>

최근에는 불소 함량이 50% 이상으로 157nm에서 고투과도를 나타내는 화학식 5와 같은 고분자 구조가 발표되었다. ("157nm single layer resists based on advanced fluorinated polymers" Proc. SPIE 2002),

<15>

[화학식 5]

<16>



<17>

그러나, 현재까지 알려진 감광성 폴리머들은 F_2 엑시머 레이저용 레지스트의 제반 특성들을 충분히 충족시키지 못하므로 새로운 레지스트 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 $F_2(157\text{nm})$ 엑시머 레이저 파장에서 높은 투과율을 나타내고, 극미세화된 패턴 사이즈를 실현하기에 적합한 특성들을 지니는 감광성 폴리머를 제공하는 것이다.

<19> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 감광성 폴리머를 포함하며 157nm 이하의 단파장의 노광원에 적합한 레지스트 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

<20> 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제공하고자 하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

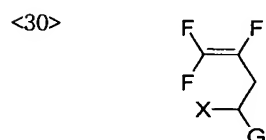
<21> 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 트리플루오르 비닐 유도체 모노머를 포함한다.

<22> 상기 모노머에는 불소원자들이 치환 또는 비치환된 알킬에스테르, 테트라히드로피라닐에스테르, 테트라히드로푸라닐에스테르, 니트릴, 아미드, 카르보닐기 및 친수성기를 가지는 헥사플루오르알킬기로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 및 불소원자들이 치환 또는 비치환된 C_1-C_5 의 알킬기가 치환되어 있는 것이 바람직하다.

<23> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 불소가 치환되거나 비치환된, (메타)아크릴산 모노머, (메타)아크릴레이트 모노머, 스티렌 모노머, 노르보넨 모노머, 테트라플루오르 에틸렌 모노머 및 무수 말레인산 모노머로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 모노머와 상기 트리플루오르 비닐 유도체 모노머가 중합된 감광성 폴리머이다.

- <24> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 상기 감광성 폴리머들 중에서 선택된 하나의 폴리머와 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 1 ~ 15 중량%의 광산발생제(PAG)를 포함한다.
- <25> 바람직하기로는 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.01 ~ 2.0 중량%의 유기 염기를 더 포함한다.
- <26> 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 패턴 형성 방법에 따르면 먼저 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 기판상에 도포하여 레지스트막을 형성한다. 이어서, 157nm이하의 파장을 가지는 노광원을 사용하여 상기 레지스트막을 노광한 후, 노광된 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 완성한다.
- <27> 이하에서는 본 발명에 따른 감광성 폴리머 및 이를 포함하는 레지스트 조성물에 대하여 설명한다. 또, 레지스트 조성물을 이용한 바람직한 패턴 형성 방법에 대하여도 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록하며, 통상의 지식을 가진자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 한편, 화학식에서 동일한 문자는 동일한 치환기를 나타낸다.
- <28> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 하기 화학식 6으로 표시되는 트리플루오르 비닐 유도체 모노머를 포함한다.

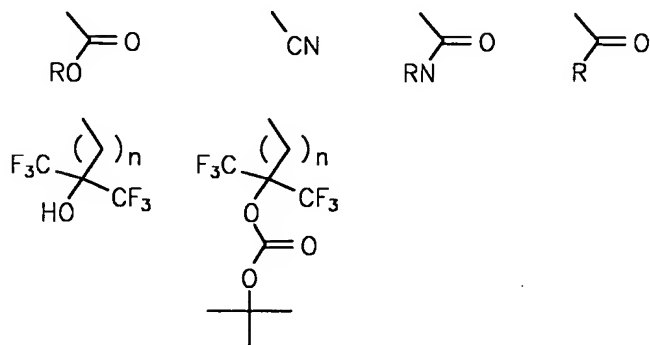
<29> [화학식 6]



<31> 식중, X는 불소원자들이 치환 또는 비치환된 C₁-C₅알킬기이며

<32> G는 하기 치환기 그룹으로부터 선택된 어느 하나의 기이고,

<33>



<34> 상기 치환기 그룹에서, R은 1차, 2차, 3차의 C₁-C₁₀ 알킬기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기 또는 1-에톡시에틸기이고,

<35> n은 1-5의 정수이다.

<36> 3차의 C₁-C₁₀ 알킬기의 예로는 t-부틸, t-아밀, 1,1-디에틸프로필, 1-에틸시클로펜틸, 1-에틸-2-시클로펜테닐 등을 들 수 있다.

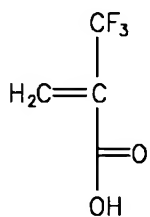
<37> 상기 감광성 폴리머의 중량 평균 분자량은 3,000 ~ 100,000이다.

<38> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 (메타)아크릴산 모노머, (메타)아크릴레이트 모노머, 스티렌 모노머, 노르보넨 모노머, 테트라플루오르 에틸렌 모노머 및 무수 말레인산 모노머로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 모노머와 상기 트리플루오르 비닐 유도체 모노머가 중합된 폴리머이다. 중합에 참여하는 모노머들에는 불소 원자가 치환되어 있는 것이 투과도 향상 측면에서 유리하다.

<39> 특히, 하기 화학식 7 내지 11의 트리플루오르메틸 아크릴산, 2,2,2-트리플루오르-1-트리플루오르메틸 에틸 아크릴레이트, t-부틸 트리플루오르메틸 아크릴레이트, 헥사플루오르 이소프로판올이 치환된 스티렌, 3-노르보닐메틸-2-t-부틸옥시카르보닐옥시-1,1,1-트리플루오르-2-트리플루오르메틸프로판이 F₂ 엑시머 레이저용 감광성 폴리머의 특성을 향상시키는데 적합하다.

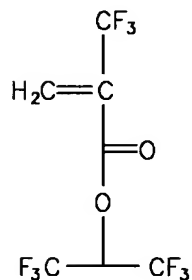
<40> [화학식 7]

<41>



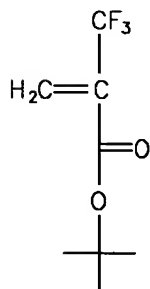
<42> [화학식 8]

<43>

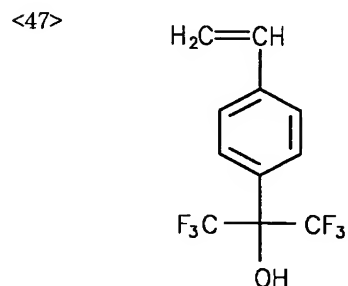


<44> [화학식 9]

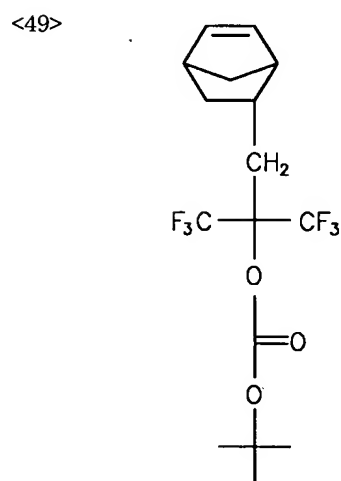
<45>



<46> [화학식 10]



<48> [화학식 11]



<50> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 상기 모노머들을 혼합하여 일반적인 래디칼 중합으로 얻을 수 있으며, 벌크 중합 또는 용액(solution) 중합이 가능하다. 중합개시제로는 AIBN(아조비스이소부티로니트릴) 등과 같은 일반적인 래디칼 개시제는 모두 사용가능하며, 용액 중합 시에는 THF(테트라히드로퓨란), 디옥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 시클로헥산 등의 용매가 모두 사용 가능하다. 모노머들의 각각의 몰비는 요구되는 레지스트의 특성에 따라 조절할 수 있다.

<51> 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 다음과 같이 제조한다. 먼저, 상술한 감광성 폴리머들 중 하나를 PAG와 함께 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(이하

PGMEA), 에틸 락테이트, 시클로헥사논과 같은 여러가지 타입의 용제에 녹여서 레지스트 용액을 만든다.

<52> PAG는 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 1 내지 15중량%의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다. PAG로는 트리아릴술포늄염, 디아릴 요도늄염, 술포네이트 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

<53> 예를 들면, 트리페닐술포늄 트리플레이트, 트리페닐술포늄 안티모네이트, 트리페닐술포늄 노나플레이트, 트리페닐술포늄 퍼플루오르옥탄술포네이트, 디페닐요도늄 트리플레이트, 메톡시디페닐요도늄 트리플레이트, 디-t-부틸디페닐요도늄 트리플레이트, 디페닐요도늄 안티모네이트, 디페닐요도늄 노나플레이트, 메톡시디페닐요도늄 노나플레이트, 디-t-부틸디페닐요도늄 노나플레이트, 디페닐요도늄 퍼플루오르옥탄술포네이트, 메톡시디페닐요도늄 퍼플루오르옥탄술포네이트, 2,6-디니트로벤질 술포네이트, 피로갈롤 트리스(알킬술포네이트), N-히드록시숙신이미드 트리플레이트, N-히드록시숙신이미드 노나플레이트, N-히드록시숙신이미드 퍼플루오르옥탄술포네이트, 노르보넨 디카르복시이미드 트리플레이트, 노르보넨 디카르복시이미드 노나플레이트, 노르보넨 디카르복시이미드 퍼플루오르옥탄술포네이트 또는 이들의 혼합물을 예로 들 수 있다.

<54> 바람직하기로는 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.01~2중량%의 유기 염기를 더 혼합시킨다. 유기 염기로는 3차 아민이 적합하다. 예컨대 트리에틸아민, 트리아소부틸아민, 트리아소옥틸아민, 트리아소데실아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 또는 이들의 혼합물이 사용된다. 유기 염기는 노광후, 노광부에 발생한 산이 비노광부로 확산되어 비노광부를 구성하는 레지스트 조성물을 산가수분해시켜 패턴을 변형시키는 문제점을 방지하기 위해 첨가한다.

- <55> 또, 30 내지 200 ppm 정도의 유기 또는 염 성분의 계면활성제를 더 첨가하여 레지스트 조성물을 제조하는 것이 바람직하다. 계면활성제는 레지스트 조성물이 기판에 균일하게 코팅될 수 있도록 하는 기능을 수행한다.
- <56> 또한, 레지스트막의 전체적인 용해 속도를 조절하기 위하여 용해 억제제(dissolution inhibitor)를 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 약 0.1~ 50 중량%의 양으로 첨가하기도 한다.
- <57> 포토리소그래피 공정을 진행하기 위하여, 먼저 레지스트 용액을 0.2 μ m 멤브레인 필터(membrane filter)를 이용하여 2회 정도 여과하여 레지스트 조성물을 완성한다. 상기 와 같은 방법에 의하여 얻어진 레지스트 조성물을 이용하여 패턴을 형성하기 위하여 다음과 같은 공정을 이용한다.
- <58> 먼저, 패턴닝될 기판 또는 피패터닝막이 형성되어 있는 기판(이하 통칭하여 기판)상에 상술한 레지스트 조성물을 도포하여 소정 두께의 레지스트막을 형성한다. 레지스트막은 0.05 μ m 내지 0.5 μ m 두께로 형성한다. 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 하부 막질에 대한 접착 특성이 우수하므로 레지스트막의 도포가 매우 양호하게 이루어진다. 이어 레지스트막에 대한 노광 전 소프트 베이킹(Soft-Bake)를 실시한다. 소프트 베이킹은 80℃ 내지 150℃에서 30초 내지 300초간 실시한다. 계속해서 소정의 패턴이 형성된 마스크를 사용하여 레지스트막을 노광시킨다. 노광원으로는 193nm이하의 파장을 사용하는 노광원, 바람직하기로는 157nm의 파장을 사용하는 F₂ 엑시머 레이저를 사용한다. 노광에 의해 레지스트막내의 PAG로부터 산이 발생한다.
- <59> 노광이 완료된후, 현상 전에 노광 후 베이킹(post-exposure bake:PEB)를 실시한다. 노광 후 베이킹은 노광부 내에서 발생된 산이 촉매 작용을 하여 감광성 폴리머를 가수분

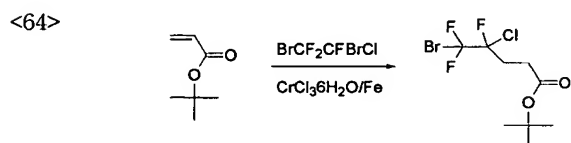
해하여 노광된 부분의 레지스트막 내에 다량의 친수성 그룹을 형성한다. 따라서 노광된 부분의 레지스트막의 극성과 비노광된 부분의 레지스트막의 극성이 현저하게 차이가 나게 된다. 이어서 적절한 현상액을 사용하여 현상 공정을 실시하면 패턴 프로파일이 우수한 포토레지스트 패턴을 우수한 해상도로 형성할 수 있다. 사용되는 현상액은 통상의 공정에 사용되는 농도의 현상액, 예컨대 2.38중량%의 테트라메틸암모늄 수산화물(이하 TMAH)을 사용한다. 포토레지스트 패턴을 식각마스크로 하여 기판 또는 피패터닝막을 식각하여 원하는 패턴을 형성한다.

<60> 본 발명에 관한 보다 상세한 내용은 다음의 구체적인 합성에 및 실시예를 통하여 설명하며, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 설명을 생략한다. 참고로, 본 발명을 설명하는 데 있어서 사용된 시약들은 특정 시약을 제외하고 모두 알드리치사(Aldrich Chemical Co.)로부터 구입한 것이다.

<61> 모노머 합성

<62> 합성예 1

<63> 합성예 1-a

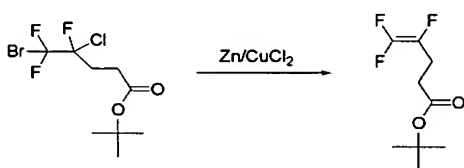


<65> 테트라히드로피란(200mL)에 철(Fe) 파우더(5.5g), 염화크롬6수화물($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(2.3g), 아크릴산 t-부틸 에스테르(12.8g) 및 1-클로로-1,2-디브로모-1,2,2-트리플루오르에탄(40g)을 넣은 후 60°C 하에서 20시간동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 반응물을

200mL의 물에 부은 후 필터하고, 200mL의 에테르로 씻고 수용액층은 300mL의 에테르로 두 번 추출하였다. 모아진 유기층은 무수황산마그네슘(MgSO₄)로 건조한 후 용매는 감압하에서 증류하여 5-브로모-4-클로로-4,5,5-트리플루오르-펜탄산 t-부틸 에스테르(32 g)를 얻었다.

<66> 합성예 1-b

<67>

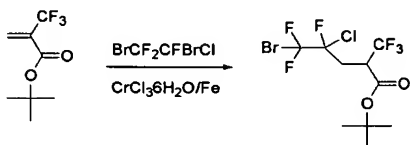


<68> DMF(N,N-디메틸포름아미드)(200mL)에 아연(Zn) 파우더(6.5g), 염화구리(CuCl₂)(1g) 그리고 합성예 1-a에서 제조한 결과물(32g)을 넣은 후 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 5%의 염산(HCl)을 넣고 에테르 200mL로 2회 추출한 후 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 수용액과 염화나트륨(NaCl) 수용액으로 씻고 모아진 유기층은 황산마그네슘(MgSO₄)으로 건조한 후 용매는 감압하에서 증류하여 4,5,5-트리플루오르-4-펜텐산 t-부틸 에스테르(24 g)를 합성하였다.

<69> 합성예 2

<70> 합성예 2-a

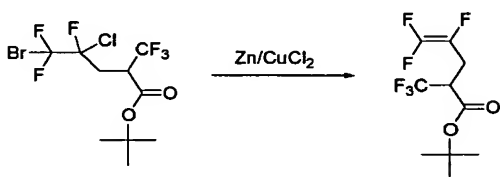
<71>



<72> 아크릴산 t-부틸 에스테르 대신 2-트리플루오르메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르를 사용한 것 이외에는 합성예 1-a와 동일한 방법을 이용하여 5-브로모-4-클로로-4,5,5-트리플루오르-2-트리플루오르메틸-펜탄산 t-부틸 에스테르를 합성하였다.(수율 84%)

<73> 합성예 2-b

<74>



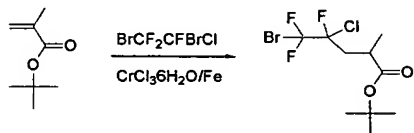
<75> 합성예 2-a에서 합성한

5-브로모-4-클로로-4,5,5-트리플루오르-2-트리플루오르메틸-펜탄산 t-부틸 에스테르를 사용한 것 이외에는 합성예 1-b와 동일한 방법을 이용하여 4,5,5-트리플루오르-2-트리플루오르메틸-4-펜탄산 t-부틸 에스테르를 합성하였다.(수율 77%)

<76> 합성예 3

<77> 합성예 3-a

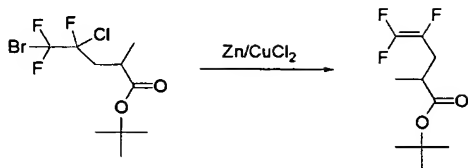
<78>



<79> 아크릴산 t-부틸 에스테르 대신 2-메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르를 사용한 것 이외에는 합성예 1-a와 동일한 방법을 이용하여 5-브로모-4-클로로-4,5,5-트리플루오르-2-메틸-펜탄산 t-부틸 에스테르를 합성하였다.(수율 80%)

<80> 합성예 3-b

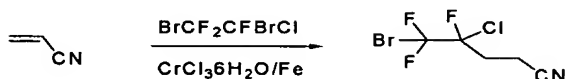
<81>



<82> 합성예 3-a에서 합성한 5-브로모-4-클로로-4,5,5-트리플루오르-2-메틸 페탄산 t-부틸 에스테르를 사용한 것 이외에는 합성예 1-b와 동일한 방법을 이용하여 4,5,5-트리플루오르-2-메틸-4-펜텐산 t-부틸 에스테르를 합성하였다.(수율 82%)

<83> 합성예 4<84> 합성예 4-a

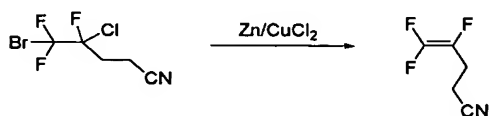
<85>



<86> 아크릴산 t-부틸 에스테르 대신 아크릴로니트릴을 사용한 것 이외에는 합성예 1-a와 동일한 방법을 이용하여 5-브로모-4-클로로-4,5,5-트리플루오르 펜탄니트릴을 합성하였다.(수율 75%)

<87> 합성예 4-b

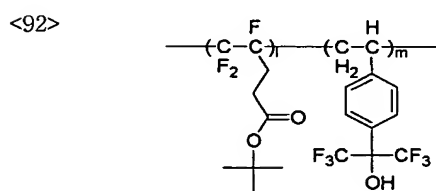
<88>



<89> 합성예 4-a에서 합성한 5-브로모-4-클로로-4,5,5-트리플루오르 펜탄니트릴을 사용한 것 이외에는 합성예 1-b와 동일한 방법을 이용하여 4,5,5-트리플루오르-4-펜텐니트릴을 합성하였다.(수율 76%)

<90> 폴리머의 합성

<91> 합성예 1



<93> 모노머 합성예 1-b에서 합성한 4,5,5-트리플루오르-4-펜텐산 t-부틸 에스테르 2.1g과 1,1,1,3,3,3-헥사플루오르-2-(4-비닐-페닐)-프로판-2-올 2.7g과 AIBN 0.16g을 65°C에서 24시간 반응시킨 후 얻어진 결과물을 과량 헥산 용액에 2회 침전시키고, 여과한 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 건조시켜서 3.65g의 코폴리머를 제조하였다.(수율76%)

<94> 이 때, 얻어진 코폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 35,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.5이었다.

<95> 합성예 2

<96> 4,5,5-트리플루오르-4-펜텐산 t-부틸 에스테르 대신 4,5,5-트리플루오르-2-트리플루오르메틸-4-펜텐산 t-부틸 에스테르를 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법을 이용하여 코폴리머를 제조하였다. (수율 71%)

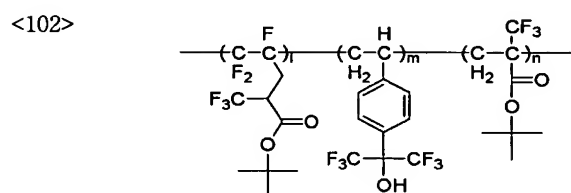
<97> 이 때, 얻어진 코폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 32,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.4이었다.

<98> 합성예 3

<99> 4,5,5-트리플루오르-4 펜텐산 t-부틸 에스테르 대신 4,5,5-트리플루오르-2-메틸-4-펜텐산 t-부틸 에스테르를 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법을 이용하여 코폴리머를 제조하였다.(수율 75%)

<100> 이 때, 얻어진 코폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 29,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.1이었다.

<101> 합성예 4

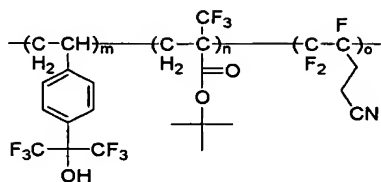


<103> 4,5,5-트리플루오르-2-트리플루오르메틸-4-펜텐산 t-부틸 에스테르 2.1g, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오르-2-(4-비닐-페닐)-프로판-2-올 2.7g, 2-트리플루오르메틸 아크릴산 t-부틸 에스테르 0.5g 과 AIBN 0.16g을 65°C에서 24시간 반응시킨 후 얻어진 결과물을 과량 헥산 용액에 2회 침전시키고, 여과한 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 건조시켜서 터폴리머를 제조하였다.(수율 71%)

<104> 이 때, 얻어진 터폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 32,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.6이었다.

<105> 합성예 5

<106>

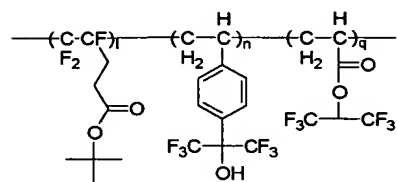


<107> 1,1,1,3,3,3-헥사플루오르-2-(4-비닐-페닐)-프로판-2-올 2.7g, 2-트리플루오르메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 1g, 4,5,5-트리플루오르-4-펜텐니트릴 0.67g과 AIBN 0.16g을 65°C에서 24시간 반응시킨 후 얻어진 결과물을 과량 헥산 용액에 2회 침전시키고, 여과한 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 건조시켜서 터폴리머를 제조하였다. (수율 65%)

<108> 이 때, 얻어진 터폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 26,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.7이었다.

<109> 합성예 6

<110>



<111> 4,5,5-트리플루오르-4-펜텐산 t-부틸 에스테르 2.1g, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오르-2-(4-비닐-페닐)-프로판-2-올 2.7g, 아크릴산-2,2,2-트리플루오르-1-트리플루오르메틸-에틸 에스테르 1.1g과 AIBN 0.25g을 65°C에서 24시간 반응시킨 후 얻어진 결과물을 과량

헥산 용액에 2회 침전시키고, 여과한 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 건조시켜서 터폴리머를 제조하였다.(수율75%)

<112> 이 때, 얻어진 터폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)은 31,000이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 2.3이었다.

<113> 합성예 7

<114> 4,5,5-트리플루오르-4-펜텐산 t-부틸 에스테르 대신 4,5,5-트리플루오르-2-트리플루오르메틸-4-펜텐산 t-부틸 에스테르를 사용한 것 이외에는 합성예 6과 동일한 방법을 이용하여 터폴리머를 제조하였다. (수율 74%)

<115> 이 때, 얻어진 폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)은 38,000이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 2.7이었다.

<116> 합성예 8

<117> 4,5,5-트리플루오르-4-펜텐산 t-부틸 에스테르 대신 4,5,5-트리플루오르-2-메틸-4-펜텐산 t-부틸 에스테르를 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법을 이용하여 폴리머를 제조하였다. (수율 75%)

<118> 이 때, 얻어진 폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)은 31,000이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 2.3이었다.

<119> 레지스트 조성물의 제조 및 패턴 형성

<120> 폴리머의 합성예 1 내지 8에서 얻어진 폴리머 1.0g들을 각각 PAG(photoacid generator)인 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트(트리플레이트) (0.05g) 및 유기 염기인 트리이소데실아민 (5mg)과 함께, 시클로헥사논 (15g)의 혼합 용액에 넣어 완

전히 녹인 후, 각각 $0.2\mu\text{m}$ 멤브레인 필터를 이용하여 여과하여 각각의 레지스트 조성물들을 얻었다. 이들 레지스트 조성물을 유기 반사방지막이 형성된 실리콘 웨이퍼상에 각각 약 $0.15\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<121> 그 후, 상기 레지스트 조성물이 코팅된 각각의 웨이퍼를 $100\sim 140^\circ\text{C}$ 의 온도에서 60초 동안 소프트 베이킹하고, F_2 엑시머 레이저 스테퍼($\text{NA} = 0.6$)를 이용하여 노광한 후, $110\sim 140^\circ\text{C}$ 의 온도에서 60초 동안 노광후 베이킹을 실시하였다.

<122> 그 후, 2.38 중량% TMAH용액을 사용하여 약 30초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다.

<123> 그 결과, 노광 도즈량을 약 $5 \sim 50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하였을 때 $0.08 \sim 0.23\mu\text{m}$ 라인 앤드 스페이스 패턴(lines and spaces pattern)이 얻어지는 것을 확인하였다. 특히 $0.1\mu\text{m}$ 라인 앤드 스페이스 패턴도 고해상도로 형성할 수 있음을 확인하였다.

【발명의 효과】

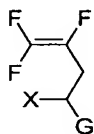
<124> 본 발명에 따른 감광성 폴리머를 구성하는 모노머인 트리플루오르 비닐 유도체에는, F_2 엑시머 레이저용 감광성 폴리머의 합성에 종래에 널리 사용되던 테트라플루오르에탄과 유사하게, 다수의 불소원자가 치환되어 있다. 또, 트리플루오르 비닐 유도체는 알킬에스테르, 테트라히드로피라닐에스테르, 테트라히드로푸라닐에스테르, 니트릴, 아미드, 카르보닐기 및 친수성기를 가지는 헥사플루오르알킬기가 치환되어 접착성 및 친수성을 향상시킬 수 있다. 특히, 산 분해성 알킬기(t-부틸 등)가 치환된 경우 콘트라스트를 향상시킬 수 있는 또 다른 효과가 있다.

<125> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 약 120 ~ 180℃ 범위 내의 적절한 유리 전이 온도를 가지고 있다. 따라서, 본 발명에 따른 감광성 폴리머로 제조된 레지스트막은 베이킹 공정시 충분한 어닐링 효과(annealing effect)에 의하여 상기 레지스트막 내의 자유 체적(free volume)이 감소될 수 있고, 따라서 노광후 지연(post-exposure delay)시에도 레지스트막의 주위 분위기에 대한 안정성이 향상된다. 따라서, 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 포토리소그래피 공정에 적용할 때 매우 우수한 퍼포먼스를 나타낼 수 있다. 따라서, 향후 차세대 반도체 소자를 제조하는 데 있어서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

【특허청구범위】

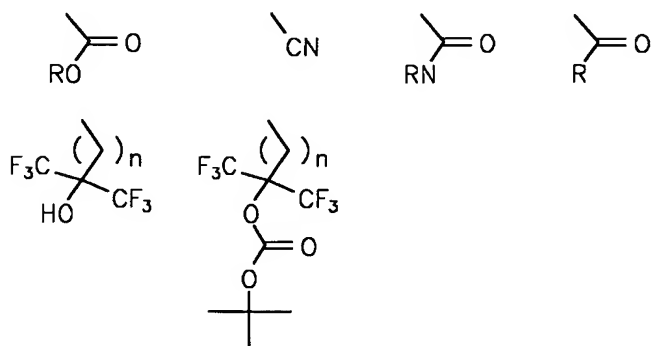
【청구항 1】

하기 구조식으로 표시되는 트리플루오르 비닐 유도체 모노머를 반복 단위로 포함하는 중량 평균 분자량이 3,000 ~ 100,000인 감광성 폴리머



식중, X는 불소원자들이 치환 또는 비치환된 C₁-C₅알킬기이며

G 는 하기 치환기 그룹으로부터 선택된 어느 하나의 기이고,



식중, R은 1차, 2차 또는 3차의 C₁-C₁₀ 알킬기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기 또는 1-에톡시에틸기이고,

n은 1-5의 정수임.

【청구항 2】

제1 항에 있어서, 상기 감광성 폴리머는

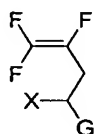
상기 트리플루오르 비닐 유도체 모노머와,

불소가 치환되거나 비치환된, (메타)아크릴산 모노머, (메타)아크릴레이트 모노머, 스티렌 모노머, 노르보넨 모노머, 테트라플루오르 에틸렌 모노머 및 무수 말레인산 모노머로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 모노머가 중합된 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 3】

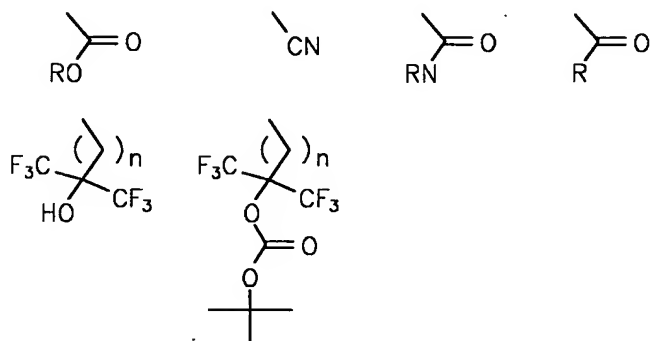
하기 구조식으로 표시되는 트리플루오르 비닐 유도체 모노머를 반복 단위로 포함하는 중량 평균 분자량이 3,000 ~ 100,000인 감광성 폴리머; 및

상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 1 ~ 15 중량%의 PAG를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



식중, X는 불소원자들이 치환 또는 비치환된 C₁-C₅알킬기이며

G는 하기 치환기 그룹으로부터 선택된 어느 하나의 기이고,



식중, R은 1차, 2차 또는 3차의 C₁-C₁₀ 알킬기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기 또는 1-에톡시에틸기이고,

n은 1-5의 정수임.

【청구항 4】

제3 항에 있어서, 상기 감광성 폴리머는

상기 트리플루오르 비닐 유도체 모노머와,

불소가 치환되거나 비치환된, (메타)아크릴산 모노머, (메타)아크릴레이트 모노머, 스티렌 모노머, 노르보넨 모노머, 테트라플루오르 에틸렌 모노머 및 무수 말레인산 모노머로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 모노머가 중합된 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 5】

제3 항에 있어서, 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.01 ~ 2.0 중량%의 유기 염기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 6】

제3 항 내지 제5 항 중 어느 한 항에 따른 레지스트 조성물을 기판상에 도포하여 레지스트막을 형성하는 단계;

157 nm 이하의 파장을 가지는 노광원을 사용하여 상기 레지스트막을 노광하는 단계;
; 및

상기 노광된 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 완성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.